

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-267299

(43)公開日 平成 5 年(1993)10月15日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup> H 0 1 L 21/3205 // H 0 1 L 29/46	識別記号 Z	片内整理番号 7738-4M 7735-4M	F I H 0 1 L 21/ 88	技術表示箇所 M
---	-----------	------------------------------	-----------------------	-------------

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-63592

(22)出願日 平成 4 年(1992) 3 月19日

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所  
東京都千代田区神田駿河台四丁目 6 番地

(72)発明者 藤井 和美

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 伊藤 雅彦

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 小林 史朗

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

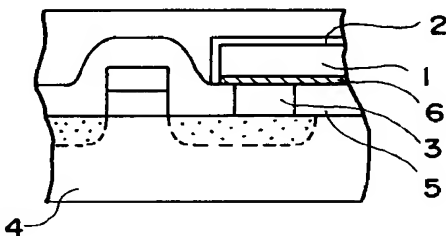
(74)代理人 弁理士 鶴沼 辰之

(54)【発明の名称】 半導体装置

(57)【要約】

【目的】 本発明は半導体装置に関し、低抵抗でかつ高信頼性の電極配線を提供することにある。

【構成】 銅配線 1 表面上に、耐酸化性あるいは耐食性に優れた銅の化合物 (Cu-Ni、Cu-N) を、銅の電気的特性あるいは熱的特性を損なわない量形成したもの。



1 銅配線

2 Cu-Ni 合金

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体チップ内の回路配線および／または電極の材料が銅又は銅合金である半導体装置において、銅より相対酸化量が50%以下の高い耐食性を有する銅の化合物がその表面に被設されたことを特徴とする半導体装置。

【請求項2】 半導体チップ内の回路配線および／または電極の材料が銅又は銅合金である半導体装置において、銅とAg、Be、Cr、Fe、Mg、Ni、Pd、Pt、Si、Sn、Ti、Zn、Zrの少なくとも1種類以上の金属元素との合金がその表面に被設されたことを特徴とする半導体装置。

【請求項3】 請求項2に記載の半導体装置において、金属元素の含有量が、重量%にして、Ag；0.2～50%、Be；0.05～10%、Cr；0.05～50%、Fe；0.03～20%、Mg；0.5～20%、Ni；0.2～50%、Pd；0.1～50%、Pt；0.1～50%、Si；0.04～10%、Sn；0.1～50%、Ti；0.5～50%、Zn；0.1～50%、Zr；0.01～50%であることを特徴とする半導体装置。

【請求項4】 半導体チップ内の回路配線および／または電極の材料が銅又は銅合金である半導体装置において、銅とN又はPの非金属元素との化合物がその表面に被設されたことを特徴とする半導体装置。

【請求項5】 請求項4に記載の半導体装置において、非金属元素の含有量が、重量%にして、N；0.005～10%、P；0.01～10%であることを特徴とする半導体装置。

【請求項6】 半導体膜と銅又は銅合金とのオーミックコンタクト用の金属膜と、銅又は銅合金に対するバリア金属と、銅又は銅合金とを順次重ねて形成する工程と、前記各膜上にホトレジストにより回路を描写し、その描写パターンに従ってドライエッチングする工程と、ドライエッチング後に露出した銅又は銅合金表面上に選択的にその銅又は銅合金よりも高い耐食性を有する銅の化合物を形成する工程と、ホトレジストを除去する工程と、ホトレジスト除去後に露出した銅又は銅合金表面上に選択的にその銅又は銅合金よりも高い耐食性を有する銅の化合物を形成する工程と、を有することを特徴とする半導体チップ内の回路配線および／または電極の形成方法。

【請求項7】 半導体膜と銅又は銅合金とのオーミックコンタクト用の金属膜と、銅又は銅合金に対するバリア金属と、銅又は銅合金とを順次重ねて形成する工程と、前記各膜をパターンニングして配線パターンを形成する工程と、その銅又は銅合金よりも高い耐食性を有する銅の化合物を形成する工程と、その銅の化合物をパターンニングして配線パターンを形成する工程と、を有することを特徴とする半導体チップ内の回路配線および／また

は電極の形成方法。

【請求項8】 半導体膜と銅又は銅合金とのオーミックコンタクト用の金属膜と、銅又は銅合金のバリア金属と、銅又は銅合金とを順次重ねて形成する工程と、前記各膜をパターンニングして配線パターンを形成する工程と、銅又は銅合金表面上に選択的にその銅又は銅合金よりも高い耐食性を有する銅の化合物を形成する工程と、を有することを特徴とする半導体チップ内の回路配線および／または電極の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体チップ内の回路配線および／または電極の材料が銅又は銅合金である半導体装置銅及びその電極又は配線の形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、半導体素子の回路配線や電極材料には、アルミニウム合金が用いられてきた。近年、半導体素子の高集積化に伴い、配線パターンの微細化が進行し、配線幅として0.5μm以下が要求されてきている。しかし、配線断面積の減少に伴い、配線遅延時間の増加による回路応答速度の低下、および発熱量の増加や電流密度の増加によるエレクトロマイグレーションの進行による配線寿命の低下等の問題が懸念されている。この問題を回避するために、特開昭61-294838号公報、特開平63-248538号公報又は特開昭62-290150号公報に記載のように、アルミニウム系配線材料よりも電気伝導性、耐熱性、耐エレクトロマイグレーション性に優れた銅あるいは銅合金を用いた配線材料が開発されている。すなわち、銅はアルミニウムに比べ、電気抵抗が3分の2、融点が400℃以上高く、またエレクトロマイグレーションの進行による配線寿命も10倍以上優れているので、半導体装置を形成した場合、その高速応答性および信頼性向上が図れる。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、銅は耐酸化性および耐食性の点で、銅合金では電気伝導性の点で問題がある。すなわち、銅はアルミニウムに比べ、その表面に生成する酸化皮膜の保護性が低いため、高温酸化を受けやすく、また酸性溶液中では腐食しやすい。配線材料はその製造工程において高温ガス雰囲気や硝酸溶液のような酸化性水溶液環境に曝されたり、組立後の検査工程において休湿信頼性が試験されるので、高い耐食性が要求される。

【0004】また耐酸化性および耐食性の向上を図った銅合金では、合金化元素の添加量の増加に伴って電気伝導性が低下するといった問題点がある。したがって、配線材料としての電気伝導性、耐熱性、耐エレクトロマイグレーション性を満足し、さらに耐酸化性および耐食性の向上を図ることが重要な技術課題である。

【0005】本発明の目的は、電気伝導性、耐熱性、耐

エレクトロマイグレーション性および、耐酸化性や耐食性に優れた配線材料を用いることにより、高速応答性と信頼性に優れた半導体装置及びその配線又は電極の形成方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的は、銅の表面上に導電性、および耐酸化性あるいは耐食性に優れた銅の合金あるいは金属間化合物を形成した配線材料を用いた半導体装置により達成される。

【0007】すなわち本発明は、半導体チップ内の回路配線および／または電極の材料が銅又は銅合金である半導体装置において、銅より相対酸化量が50%以下の高い耐食性を有する銅の化合物がその表面に被設されたことを特徴とするものである。

【0008】また本発明は、半導体チップ内の回路配線および／または電極の材料が銅又は銅合金である半導体装置において、銅とAg、Be、Cr、Fe、Mg、Ni、Pd、Pt、Si、Sn、Ti、Zn、Zrの少なくとも1種類以上の金属元素との合金がその表面に被設されたことを特徴とするものである。ここで、金属元素の含有量が、重量%にして、Ag:0.2~50%, Be:0.05~10%, Cr:0.05~50%, Fe:0.03~20%, Mg:0.5~20%, Ni:0.2~50%, Pd:0.1~50%, Pt:0.1~50%, Si:0.04~10%, Sn:0.1~50%, Ti:0.5~50%, Zn:0.1~50%, Zr:0.01~50%であるものがよい。

【0009】また本発明は、半導体チップ内の回路配線および／または電極の材料が銅又は銅合金である半導体装置において、銅とN又はPの非金属元素との化合物がその表面に被設されたことを特徴とするものである。ここで、非金属元素の含有量が、重量%にして、N:0.005~10%, P:0.01~10%であるものがよい。

【0010】また本発明は、半導体膜と銅又は銅合金とのオーミックコンタクト用の金属膜と、銅又は銅合金に対するバリア金属と、銅又は銅合金とを順次重ねて形成する工程と、前記各膜上にホトレジストにより回路を描写し、その描写パターンに従ってドライエッチングする工程と、ドライエッチング後に露出した銅又は銅合金表面上に選択的にその銅又は銅合金よりも高い耐食性を有する銅の化合物を形成する工程と、ホトレジストを除去する工程と、ホトレジスト除去後に露出した銅又は銅合金表面上に選択的にその銅又は銅合金よりも高い耐食性を有する銅の化合物を形成する工程と、を有することを特徴とする半導体チップ内の回路配線および／または電極の形成方法である。

【0011】また本発明は、半導体膜と銅又は銅合金とのオーミックコンタクト用の金属膜と、銅又は銅合金に対するバリア金属と、銅又は銅合金とを順次重ねて形成

する工程と、前記各膜をパターンニングして配線パターンを形成する工程と、その銅又は銅合金よりも高い耐食性を有する銅の化合物を形成する工程と、その銅の化合物をパターンニングして配線パターンを形成する工程と、を有することを特徴とする半導体チップ内の回路配線および／または電極の形成方法である。

【0012】また本発明は、半導体膜と銅又は銅合金とのオーミックコンタクト用の金属膜と、銅又は銅合金のバリア金属と、銅又は銅合金とを順次重ねて形成する工程と、前記各膜をパターンニングして配線パターンを形成する工程と、銅又は銅合金表面上に選択的にその銅又は銅合金よりも高い耐食性を有する銅の化合物を形成する工程と、を有することを特徴とする半導体チップ内の回路配線および／または電極の形成方法である。

【0013】

【作用】本発明によれば、電気伝導性、耐熱性、耐エレクトロマイグレーション性に優れた銅配線表面上に、耐酸化性や耐食性に優れた銅の化合物を形成することにより、銅の持つ電気伝導性、耐熱性、耐エレクトロマイグレーション性と銅の化合物の持つ耐酸化性や耐食性を兼ね備えた配線材料が得られる。

【0014】形成される銅の化合物としては、例えば銅-チタン、銅-ニッケル、銅-銀のような高耐食性の合金、あるいは銅の鹽化物等があり、その厚さは耐食性が保たれるならば極力薄い方がよい。なぜならば、これらの化合物は銅に比べて電気伝導率が低いため、厚くなると高速応答性が劣化するからである。このようなことから銅の化合物の厚さとしては0.001~0.1μmが好ましい。

【0015】添加元素の添加量は、その上限はその合金の電気的及び機械的特性により規定され、その下限は酸化抑制効果が見れるようにすることから規定される。そこで各元素の添加量は以下の範囲がよい。金属元素の含有量は、重量%にして、Ag:0.2~50%, Be:0.05~10%, Cr:0.05~50%, Fe:0.03~20%, Mg:0.5~20%, Ni:0.2~50%, Pd:0.1~50%, Pt:0.1~50%, Si:0.04~10%, Sn:0.1~50%, Ti:0.5~50%, Zn:0.1~50%, Zr:0.01~50%である。また、非金属元素の含有量は、重量%にして、N:0.005~10%, P:0.01~10%である。

【0016】Cu-金属元素合金は、表面に生成する酸化皮膜の保護作用により酸化を抑制する。すなわち、金属表面は酸化を抑制するに必要な最低限の量だけの酸化で覆われている。一方、表面に生成したCu-N及びCu-Pは、それ自身が酸化に対して安定な化合物であり、この化合物により酸素と金属とが隔絶されているので金属の酸化が進行しない。

【0017】銅の化合物は、真空蒸着法、スパッタ法、

イオンプレーティング法、イオンクラスター法、プラズマ反応法、化学的気相成長法のような物理的あるいは化学的な方法により形成される。

【0018】

【実施例】図1に本発明を施した半導体装置の断面図を示す。本発明により、銅配線1の表面は耐食性の高い銅-ニッケル合金2で覆われているので、その後のプロセスにおいても銅配線1の腐食は抑制される。図において、3は二酸化ケイ素、4はシリコンウエハ、5はオーミックコンタクトを取るための金属層、6はバリア金属を示す。図2は、CuにNiを添加した場合のニッケル濃度に対する銅配線の相対酸化量をプロットした図である。図2から、0.2重量%以上のNiを添加すると酸化抑制効果が見れることがわかる。形成された銅-ニッケル合金2は極めて薄いので、電気的特性、あるいは熱的特性は銅配線1の特性と同等である。本発明により耐食信頼性に優れて、銅と同様の電気伝導性、耐熱性、耐エレクトロマイグレーション性を有する半導体装置を提供することができる。

【0019】図3に、本発明を施した各種の銅配線の酸素プラズマによる酸化試験の結果を示す。本発明を施した銅配線を一定時間酸素プラズマ中に曝し、酸化させる。酸化量は試験後の酸化銅の量を電気化学的方法により定量化した。本発明の処理を施さない銅配線(Cu)の酸化量に比べ、銀、鉄、ニッケル、亜鉛又はジルコニウム合金を形成した銅配線(Cu-1Ag、Cu-1Fe、Cu-1Ni、Cu-1Zn、Cu-1Zr)、または窒化銅を形成した銅配線(Cu-N)の方が50%以下に低減していることがわかる。これより本発明を施した銅配線が、従来の銅配線に比べて高い耐酸化性を有することが明らかにした。

【0020】尚、図3の中にCu-1Al合金(特開昭62-290150号公報)の相対酸化量を示したが、この図からCu-1Al合金はCuの60%程度であって50%を超えており、酸化抑制効果としては充分とは言えないことがわかる。合金化による耐酸化性の向上には2つの手法がある。① 貴金属等の酸化されにくい金属を添加する(Ag)。② 酸化されやすい金属を添加し、保護性の酸化皮膜を表面に形成させ合金を保護する(Ni等)。AlはCuよりも酸素との親和性が高く、さらに酸化物自体の酸化抑制効果は高い。しかしCu合金中におけるAlの移動速度が小さいために、Cu合金表面に保護性の酸化物が形成するのに充分な量のAlが移動しないので、充分な酸化抑制効果が得られないものと思われる。

【0021】図4に本発明による銅配線表面への窒化銅の形成方法を示す。二酸化ケイ素3の形成されたシリコンウエハ4上に、オーミックコンタクトを取るための金属5および銅とケイ素との拡散を防ぐためのバリア金属6を介して銅配線1がホトレジスト7のパターンに従っ

てドライエッチングにより形成されている(a)。通常は、酸素プラズマによりホトレジストを酸化し除去する。しかし、この時配線側面は銅が露出しているため、銅も同時に酸化されてしまい、配線の信頼性は著しく低下する。

【0022】そこで、減圧下の反応容器内に窒素ガスを導入し、マイクロ波により窒素プラズマを生成させ、この窒素プラズマと銅を選択的に反応させることにより、配線側面に窒化銅(Cu-N)21を形成する(b)。ここで形成された窒化銅21は耐酸化性に優れているので、後の酸素プラズマによりホトレジストを炭化し除去するプロセス(c)においても露出している銅配線は酸化されない。さらに、ホトレジストを除去した後、銅が露出した配線の上部と窒素プラズマと選択的に反応させることにより、配線上部に窒化銅22を形成する(d)。

【0023】以上の工程により銅配線1の表面は耐酸化性に優れた窒化銅21、22で覆われているために、その後のプロセスにおける銅配線の腐食は抑制される。また形成された窒化銅の厚さは2~3nmであるので、電気的特性、あるいは熱的特性に影響を与えない。本実施例により配線のパターンニングする工程およびその後の工程における銅の酸化を抑制し、耐酸化性に優れた配線を形成する手段を提供できる。

【0024】図5に本発明の他の実施例である銅配線表面への銅の化合物の形成方法を示す。二酸化ケイ素3の形成されたシリコンウエハ4上に、オーミックコンタクトを取るための金属5および銅とケイ素との拡散を防ぐためのバリア金属6を介して銅配線1が形成されている(a)。この配線が形成されているシリコンウエハ上全面に、銅-ニッケル合金23をスパッタ法により堆積させる(b)。そして、ホトレジスト7により配線パターン描写(c)後、塩素-アンモニア-窒素系ガスでエッチングすることにより配線を形成する(d)。これにより銅配線は耐食性に優れた銅-ニッケル合金23で被覆されるので、その後のプロセスにおいて銅配線は腐食されない。本実施例により耐食性の優れ、銅と同様の電気伝導性、耐熱性、耐エレクトロマイグレーション性を有する化合物を形成する方法を提供できる。

【0025】図6に本発明による銅配線表面への銅の化合物の形成方法を示す。二酸化ケイ素3の形成されたシリコンウエハ4上に、オーミックコンタクトを取るための金属5および銅とケイ素との拡散を防ぐためのバリア金属6を介して銅配線1が形成されている(a)。この銅配線上にCVD法(化学的気相成長法)により銅-銀合金24を形成する(b)。ここで形成された銅-銀合金24は耐酸化性に優れているので、その後のプロセスにおいても銅配線は酸化されない。また形成された銅-銀合金の厚さは2~3nmであるので、電気的特性、あるいは熱的特性に影響を与えない。本実施例により耐酸

化性の優れ、銅と同様の電気伝導性、耐熱性、耐エレクトロマイグレーション性を有する化合物を形成する方法を提供できる。

【0026】

【発明の効果】本発明によれば、銅配線の酸化、あるいは腐食を抑制し、しかも銅の持つ優れた電気的特性や熱的特性を維持できるので、耐酸化性あるいは耐食性さらに、電気伝導性、耐熱性、耐エレクトロマイグレーション性に優れた銅配線を有する信頼性の高い半導体装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る半導体装置の一実施例の構造を示した要部断面図である。

【図2】本発明を施した銅配線の酸化量に及ぼすニッケル添加量の影響を示した図である。

【図3】本発明を施した銅配線の酸化量を比較した図で

ある。

【図4】(a)～(d)は本発明の実施例による銅配線の形成方法を示す図である。

【図5】(a)～(d)は本発明の他の実施例の形成方法を示す図である。

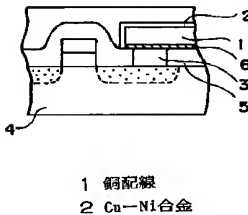
【図6】(a)及び(b)は本発明の他の実施例の形成方法を示す図である。

【符号の説明】

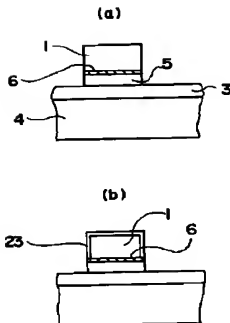
- 1 銅配線
- 2 銅合金
- 3 二酸化ケイ素
- 4 シリコウエハ
- 5 オーミックコンタクト用金属
- 6 バリア金属
- 7 ホトレジスト

10

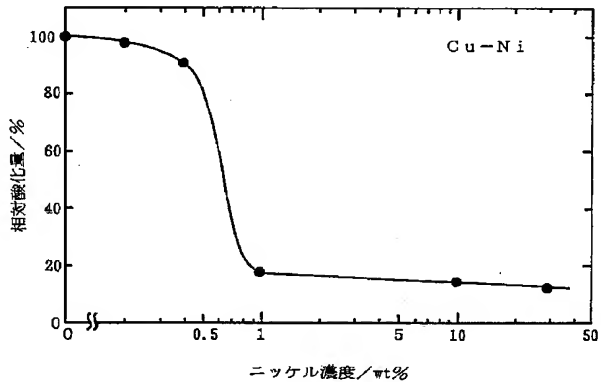
【図1】



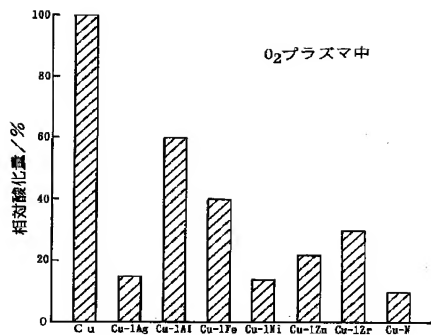
【図6】



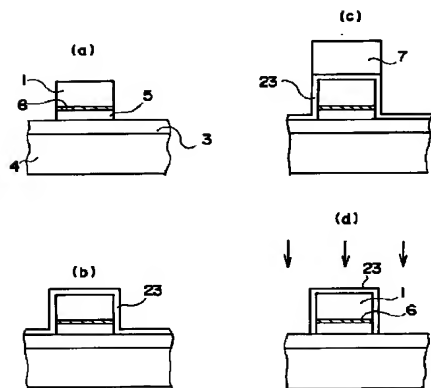
【図2】



【図3】

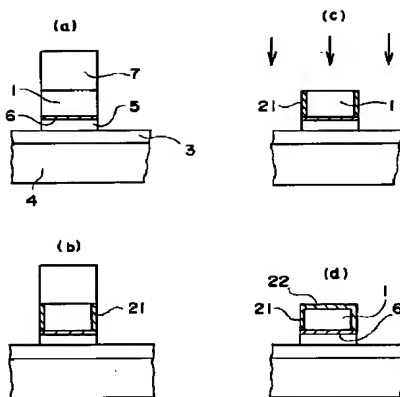


【図5】



23 Cu-Ni合金

【図4】



21, 22 Cu-N